

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Problem Image Mailbox.**

## ALUMINUM NITRIDE SUBSTRATE

Patent Number: JP9124383  
 Publication date: 1997-05-13  
 Inventor(s): HASEGAWA TOMOHIDE  
 Applicant(s): KYOCERA CORP  
 Requested Patent: ☐ JP9124383  
 Application Number: JP19950283831 19951031  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: C04B41/88; C04B35/581; H01L23/15; H05K1/03  
 EC Classification:  
 Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the formation of pinholes and improve the reliability of a plated layer in the case of forming a thin metallized layer or plated layer on the surface of a sintered aluminum nitride.

**SOLUTION:** This aluminum nitride substrate 1 is produced by applying a metallized layer 3 on the surface of an insulating substrate 2 made of a sintered aluminum nitride composed mainly of aluminum nitride. The total amount of sulfur and calcium in the sintered aluminum nitride 2 is controlled to  $\leq 250\text{ppm}$ .

Data supplied from the esp@cenet database - l2

JPH9-124383

[Title of the Invention]

## ALUMINUM NITRIDE-BASED SUBSTRATE

[Abstract]

[Object] To solve a problem in that a metallized layer is deteriorated owing to pin hole formation at the time of formation of a thin metallized layer or a thin plating layer on the surface of an aluminum nitride-based sintered body.

[Solving means] In an aluminum nitride-based substrate 1 comprising an insulating substrate 2 of an aluminum nitride-based sintered body mainly containing aluminum nitride, and a metallized layer 3 disposed on the surface of the insulating substrate 2, the content of sulfur and calcium in the aluminum nitride-based sintered body 2 is suppressed to 250 ppm or less in total.

[Claims]

1. An aluminum nitride-based substrate comprising: an insulating substrate of an aluminum nitride-based sintered body mainly containing aluminum nitride; and a metallized layer disposed on at least the surface of the insulating substrate, wherein the content of sulfur and calcium in the aluminum nitride-based sintered body is suppressed to 250 ppm or less in total.

2. The aluminum nitride-based substrate according to claim 1, wherein the content of sulfur and the content of calcium in the aluminum nitride-based sintered body are 60 ppm or less and 180 ppm or less,

respectively.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to an aluminum nitride-based substrate with a metallized layer which is preferably used for a circuit substrate and the like.

[0002]

[Prior Art]

Conventionally, an aluminum nitride-based sintered body has drawn attention as a ceramic material remarkably excellent in the thermal conductivity as compared with ceramic materials such as alumina, zirconia and the like and has been employed as a substrate material for a circuit substrate and a package for housing semiconductor elements to efficiently remove heat generation from the semiconductor elements.

[0003]

As such an aluminum nitride-based sintered body, since aluminum nitride itself is hard to be sintered, sintering methods by adding compounds of Group IIIA elements such as  $Y_2O_3$  and alkaline earth compounds such as CaO are proposed in Japanese Unexamined Patent Publication No. 60-71575, Japanese Examined Patent Publication No. 58-49510 and Japanese Unexamined Patent Publication No. 61-117160.

[0004]

Further, since the above-mentioned sintering aid components to be added to an aluminum nitride-based sintered body become causes of

thermal conduction deterioration when they remain in a final sintered body, in order to achieve high thermal conductivity, high purity aluminum nitride sintered bodies from which these aid components are removed by evaporation have been proposed in Japanese Unexamined Patent Publication Nos. 62-41767 and 63-277569.

[0005]

Further, in order to produce a circuit substrate and the like using an aluminum nitride-based sintered body, for example, it has been known that there is a method for producing a circuit substrate from an aluminum nitride-based substrate by applying a paste containing a high melting point metal such as W, Mo and the like in a wiring pattern to the surface of an aluminum nitride-based green sheet and then simultaneously firing a metallized layer and an insulating substrate at 1600 to 1900°C. In addition, the surface of a metallized layer formed on the surface of a substrate is plated with Ni, Au or the like for welding metal fittings such as lead pins.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

With the tendency of high densification and miniaturization of a circuit substrate, a metallized layer tends to be made thin. Therefore, in order to produce a highly densified circuit substrate, in the case where a metallization paste is applied to an aluminum nitride-based green sheet and simultaneous firing is carried out, there arises a problem that pin holes are formed in the resulting metallized layer.

[0007]

The formation of such pin holes deteriorates the reliability of a circuit, which tends to be made thin in a wiring film and highly densified, and thus leads to a serious problem. Moreover, in the case of formation of a plating layer on the surface of a metallized layer, there arises a problem that no plating layer is formed on the points of pin holes.

[0008]

[Means for Solving Problems]

The present inventors have made investigations into such phenomena and, consequently, found that black precipitates exist in the surface of the pin hole-formed points of an aluminum nitride-based sintered body; the precipitates are compounds of mainly calcium and sulfur; pin holes are formed owing to the extremely inferior wettability to metallization; and plating is therefore not carried out at such points.

[0009]

Consequently, the present inventors have accomplished the present invention on the basis of findings that black precipitates can be removed and pin hole formation can be suppressed by using an aluminum nitride powder with suppressed contents of sulfur (S) and calcium (Ca) for sintering and subsequently decreasing the sulfur amount and the calcium amount in a final sintered body within specified ranges.

[0010]

That is, the present invention provides an aluminum nitride-based substrate comprising: a substrate of an aluminum nitride-based sintered body of mainly aluminum nitride; and a metallized layer formed at least on the surface of the substrate, wherein the content of sulfur and calcium in

the aluminum nitride-based sintered body is suppressed to 250 ppm or less.

[0011]

[Operations]

According to the present invention, with respect to an aluminum nitride-based substrate comprising a metallized layer, the content of sulfur and the content of calcium in the aluminum nitride-based sintered body forming an insulating substrate are suppressed to 250 ppm or less in total, so that precipitation of compounds containing sulfur and calcium can be suppressed.

[0012]

In the aluminum nitride-based sintered body, sulfur and calcium are inevitable elements and existence of these elements cannot be completely avoided. Precipitation of compounds of sulfur and calcium cannot be solved by decreasing either one of calcium and sulfur and it is important to decrease both of calcium and sulfur. Especially, the content of sulfur and the content of calcium are preferably suppressed to 250 ppm or less in total and, more particularly, the content of sulfur and the content of calcium are preferably suppressed to 60 ppm or less and 180 ppm or less, respectively.

[0013]

Further, almost all of sulfur and calcium are contained as inevitable components in an aluminum nitride raw material powder and, in order to suppress their contents, use of a high purity aluminum nitride raw material powder with suppressed sulfur and calcium contents as an aluminum nitride raw material powder makes it possible to suppress the content of sulfur and the content of calcium in a sintered body.

[0014]

Accordingly, pin hole formation in a metallized layer and a plating layer can be suppressed and, consequently, even in the case where the metallized layer has a thin thickness, a highly reliably wiring layer can be formed.

[0015]

[Embodiments of the Invention]

An aluminum nitride-based substrate 1 of the present invention comprises an insulating substrate 2 of an aluminum nitride-based sintered body, and metallized layers 3 formed on the surface of and inside the substrate 1. In some cases, the surfaces of the metallized layers 3 may be plated with plating layers.

[0016]

The aluminum nitride-based sintered body to be used as an insulating substrate in the present invention is a high density sintered body having a relative density of 98% or more and obtained by forming an aluminum nitride raw material powder, which is mixed with, as materials known as sintering aids, for example, 0.1 to 20% by weight of oxides, fluorides, carbides, borides, or nitrides of Group IIIA elements such as Y, Er, Yb, Ho, Lu, La and Dy and oxides, fluorides, carbides, borides, or nitrides of alkaline earth metals, by a die press, a cold isostatic press, extrusion molding means and the like into an optional shape and then firing the formed body at 1600 to 2000°C in a nitrogen containing atmosphere. Such a sintered body may contain, as coloration components, oxycarbides, nitrides and the like of Group IVA, VA, VIA and VIII such as Ti, Nb, V, Ta, W, Mo, Co,



Ni, Fe and the like in a ratio of 10% by weight or less.

[0017]

Also in the case of adding such addition components, it is natural to control the contamination of sulfur and calcium derived from these addition components to be in the above-mentioned ranges in the entire body of the resulting sintered body.

[0018]

According to the present invention, it is important that the content of sulfur and calcium in the aluminum nitride-based sintered body is 250 ppm or less, preferably 200 ppm or less, more preferably 150 ppm or less in total. That is because when the content of sulfur and calcium exceeds 250 ppm in total, black dots-like compounds of mainly calcium and sulfur precipitate in the surface of a sintered body to result in a problem that pin holes are formed at the time of formation of a metallized layer.

[0019]

It is desirable that the contents of sulfur and calcium are 60 ppm or less and 180 ppm or less, respectively.

[0020]

Sulfur is mainly derived from an aluminum nitride raw material powder. Sulfur is supposedly derived from sulfur component which exists in carbon added as a reducing agent at the time of producing an aluminum nitride powder by, for example, an alumina reducing nitridation method and remains in the raw material powder. Further, calcium is also a component mixed as an inevitable impurity and sulfur and calcium amounts can be suppressed by using a carbon with a little amount of sulfur at the time of

synthesis of an aluminum nitride raw material powder or high purification treatment is carried out by refining treatment for a raw material powder.

[0021]

It is also required to use a powder so highly pure as to satisfy the content of sulfur and calcium in the above-mentioned range in the entire sintered body with regard to the above-mentioned sintering aid and other additive components.

[0022]

In the present invention, in order to produce a substrate having a metallized layer, a sheet-like formed body is produced from a mixture of an aluminum nitride raw material powder with a sintering aid and other additive components as described above. The sheet-like formed body can be produced by preparing a slurry of the above-mentioned mixture and forming the slurry by a doctor blade method, a press forming method, or an extrusion forming method.

[0023]

Next, a metallization paste is applied to the obtained sheet-like formed body (a green sheet). The metallization paste mainly contains at least one kind of high melting point metals selected from W, Mo, and Ta and, in some cases, further contains Group IIIA components such as rare earth metals and actinides and Group IVA elements such as Ti, Zr and the like and also aluminum nitride, a component forming an insulating substrate and sintering aid components may be added.

[0024]

After being printed on the surface of the green sheet by a screen

printing method or the like or packed in through holes formed in the green sheet, the metallization paste is fired simultaneously with the green sheet. The simultaneous sintering is carried out at 1600 to 2000°C in nitrogen atmosphere, preferably in nitrogen-hydrogen mixed atmosphere.

[0025]

According to the present invention, the thickness of a metallized layer formed in such a manner described above is generally about 15 to 25  $\mu\text{m}$  and, owing to the effect of pin hole formation suppression by the present invention as described, even in the case that the metallized layer has a thickness as thin as 5 to 15  $\mu\text{m}$ , the metallized layer formed is provided with high reliability as a wiring layer.

[0026]

The substrate obtained in such a manner may be further plated with a plating layer of Ni, Au or the like with a thickness of 3 to 8  $\mu\text{m}$  by electroplating or electroless plating method for the purpose of carrying out welding metal fittings such as lead pins.

[0027]

Hereinafter, the present invention will be described by way of the following examples.

[0028]

[Examples]

As aluminum nitride raw material powders, five types of raw materials shown in Table 1 obtained by an alumina reducing nitridation method were made ready.

[0029]

[Table 1]

|                   | Average<br>particle size<br>( $\mu\text{m}$ ) | Oxygen<br>content<br>(wt.%) | S content<br>(ppm) | Ca content<br>(ppm) | Other<br>cationic<br>impurities<br>(ppm) |
|-------------------|---|-----------------------------|--------------------|---------------------|--|
| Raw<br>material A | 1.30  | 0.85                        | 30                 | 50                  | 90                                       |
| Raw<br>material B | 1.46  | 0.85                        | 40                 | 70                  | 61                                       |
| Raw<br>material C | 1.50  | 0.82                        | 55                 | 80                  | 62                                       |
| Raw<br>material D | 1.49  | 0.80                        | 65                 | 120                 | 65                                       |
| Raw<br>material E | 1.43  | 0.84                        | 110                | 140                 | 61                                       |
| Raw<br>material F | 1.57  | 0.85                        | 135                | 170                 | 75                                       |
| Raw<br>material G | 1.55  | 0.83                        | 130                | 210                 | 89                                       |

[0030]

Slurries were prepared by adding  $\text{Er}_2\text{O}_3$  or  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in ratios as shown in Table 2 to the respective raw materials shown in the Table 1 and further adding an acrylic binder as a binder and mixing the resulting mixtures by a ball mill using silicon nitride balls for 40 hours. Green sheets with a thickness of 0.5 mm were produced from the respective slurries by a doctor blade method. After that, a metallization paste containing 94.5% by weight of W, 5% by weight of AlN and 0.5% by weight of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  dispersed in dibutyl phthalate, a solvent, was printed, in place of circuit patterns, on 10 mm square of the surfaces of the green sheets in order to detect pin holes.

[0031]

The resulting green sheets were subjected to treatment for removing the binder at 1000°C and simultaneously fired in atmosphere of nitrogen-hydrogen mixture of  $N_2/H_2 = 82 : 18$  for 10 hours to produce aluminum nitride-based substrates having the metallized layers with a thickness of 10  $\mu m$ .

[0032]

The contents of sulfur and calcium in sintered bodies were quantitatively measured by ICP atomic emission spectrometry for the respective substrates of the obtained aluminum nitride-based sintered bodies and the results were shown in Table 2. Thermal conductivity of every aluminum nitride-based sintered body was measured by a laser flash method and shown also in Table 2 together.

[0033]

With respect to the metallized layers of the obtained substrates, the numbers of pin holes in the respective metallized layers of 10 mm square were counted by a binocular microscope and shown in Table 2.

[0034]

Further, in order to investigate the adhesion strength of the respective metallized layers to the substrates, after a Ni plating with a thickness of 4  $\mu m$  was formed to each metallized layer by an electroless plating method, a pin made of an Fe-Ni-Co alloy was welded by BAg-8 and then pulled vertically to measure the bonding strength of the metallized layer. The results are shown in Table 2.

[0035]

[Table 2]

| Sample No. | Type of AlN raw material | Sintering agent amount           | S content (ppm) | Ca content (ppm) | S + Ca total content (ppm) | Number of pin holes | Bonding strength (kgf) | Thermal conductivity (W/mK) |
|------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------|---------------------|------------------------|-----------------------------|
| 1          | Raw material A           | Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 | 18              | 48               | 66                         | 0                   | 4.5                    | 152                         |
| 2          | Raw material B           | Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 | 25              | 72               | 97                         | 0                   | 4.7                    | 158                         |
| 3          | Raw material C           | Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 | 34              | 76               | 110                        | 0                   | 4.0                    | 155                         |
| 4          | Raw material D           | Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 | 42              | 115              | 157                        | 15                  | 3.5                    | 157                         |
| 5          | Raw material E           | Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 | 73              | 135              | 208                        | 25                  | 3.3                    | 155                         |
| *6         | Raw material F           | Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 | 90              | 170              | <u>280</u>                 | 110                 | 0.2                    | 150                         |
| *7         | Raw material G           | Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 | 82              | 200              | <u>282</u>                 | 135                 | 0.1                    | 151                         |
| 8          | Raw material B           | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6  | 26              | 60               | 86                         | 0                   | 4.5                    | 160                         |
| *9         | Raw material F           | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6  | 85              | 170              | <u>255</u>                 | 120                 | 0.2                    | 165                         |
| 10         | Raw material A           | Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8 | 20              | 44               | 84                         | 0                   | 4.4                    | 155                         |
| 11         | Raw material D           | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8  | 45              | 110              | 155                        | 10                  | 3.4                    | 155                         |

\* mark indicates samples out of the scope of the present invention.

[0036]

As being made clear from the results shown in Table 2, all of the samples Nos. 6, 7 and 9 in which the content of sulfur and calcium exceeded 250 ppm in total in the sintered bodies were found having black dot-like precipitates on the surfaces and having many pin holes in their metallized layers. Sulfur and calcium were detected by analysis of the precipitates by EPMA (microanalyzer).

[0037]

Meanwhile, any of the samples within the scope of the present invention in which the total content of sulfur and calcium was 250 ppm or less was found having remarkably decreased number of pin holes and especially those having the total content of sulfur and calcium 200 ppm or less had the number of pin holes 20 or less and those having the total content 150 ppm or less scarcely had pin holes. Also, the bonding strength of the metallized layers of these samples was high and the thermal conductivity of the samples was also high.

[0038]

[Effect of the Invention]

As described above in detail, according to an aluminum nitride-based substrate of the present invention, pin hole formation in a metallized layer and a plating layer due to black dots-like precipitates can be suppressed; therefore, a wiring layer made of the metallized layer can be provided with improved reliability and the metallized layer can be made thin and highly dense.

[Brief Description of the Drawing]

Fig. 1 illustrates a structure of an aluminum nitride-based substrate of the present invention.

[Explanation of Symbols]

- 1 aluminum nitride-based substrate
- 2 aluminum nitride-based sintered body
- 3 metallized layer



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

文庫大 1  
(11) 特許出願公開番号

特開平9-124383

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

| (51) Int. Cl. <sup>8</sup>  | 識別記号   | 庁内整理番号  | F I           | 技術表示箇所  |
|-----------------------------|--------|---------|---------------|---------|
| C 0 4 B 41/88               |        |         | C 0 4 B 41/88 | Q       |
|                             | 35/581 | 7511-4E | H 0 5 K 1/03  | 6 1 0 E |
| H 0 1 L 23/15               |        |         | C 0 4 B 35/58 | 1 0 4 Y |
| H 0 5 K 1/03                | 6 1 0  |         |               | 1 0 4 A |
|                             |        |         | H 0 1 L 23/14 | C       |
| 審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁) |        |         |               |         |

(21) 出願番号 特願平7-283831

(22) 出願日 平成7年(1995)10月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 長谷川 智英

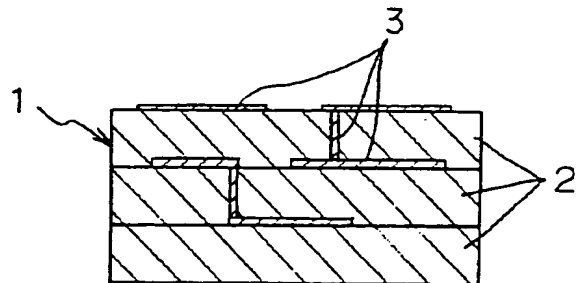
鹿児島県川内市高城町1810番地 京セラ株式会社鹿児島川内工場内

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム質基板

(57) 【要約】

【課題】 窒化アルミニウム質焼結体の表面に薄層のメタライズ層やメッキ層を形成した時、ピンホールが形成され、メタライズ層の信頼性を損ねていた。

【解決手段】 窒化アルミニウムを主成分とする窒化アルミニウム質焼結体からなる絶縁基体2の表面にメタライズ層3を配設してなる窒化アルミニウム質基板1において、窒化アルミニウム質焼結体2中におけるイオウおよびカルシウムの含有量を含量で250ppm以下に制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化アルミニウムを主成分とする窒化アルミニウム質焼結体からなる絶縁基板の少なくとも表面にメタライズ層を配設してなる窒化アルミニウム質基板において、前記窒化アルミニウム質焼結体中におけるイオウおよびカルシウムの含有量が合量で250ppm以下であることを特徴とする窒化アルミニウム質基板。

【請求項2】前記窒化アルミニウム質焼結体中におけるイオウ含有量が60ppm以下、カルシウム含有量が180ppm以下である請求項1記載の窒化アルミニウム質基板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、配線基板などに好適に使用されるメタライズ層が形成された窒化アルミニウム質基板に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、窒化アルミニウム質焼結体は、アルミナ、ジルコニアなどのセラミック材料に比較して格段に熱伝導性に優れたセラミック材料として注目され、半導体素子からの発熱を効率的に除去するために、配線基板や半導体素子収納用パッケージにおける基板材料として用いられつつある。

【0003】このような窒化アルミニウム質焼結体としては、窒化アルミニウムがそれ自体では焼結しにくいために、Y、O、などの周期律表第3a族元素化合物、CaOなどのアルカリ土類金属元素化合物などを添加し焼結することが、特開昭60-71575号、特公昭58-49510号、特開昭61-117160号等にて提案されている。

【0004】また、窒化アルミニウム質焼結体に添加される上記焼結助剤成分は、最終焼結体中に残存すると熱伝導性を低下させる要因となるため、高熱伝導性を達成するために、これら助剤成分を揮散除去させた高純度窒化アルミニウム焼結体も特開昭62-41767号、特開昭63-277569号等にて提案されている。

【0005】さらに、窒化アルミニウム質焼結体を用いて配線基板等を作製するには、例えば、窒化アルミニウム質グリーンシートの表面にW、Moなどの高融点金属を含有するペーストを配線パターンに塗布した後、これを1600~1900℃の温度でメタライズ層と絶縁基板とを同時焼成することにより作製することが知られている。また、基板の表面に形成されたメタライズ層の表面には、リードピンなどの金具をロウ付けするために、NiやAuなどのメッキが被覆されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】配線基板は、その高密度化および小型化に伴い、メタライズ層も薄膜化する傾向にある。そこで、高密度の配線基板等を作製するに、窒化アルミニウム質グリーンシートにメタライズベース

トを塗布し、これを同時焼成したところ、メタライズ層にピンホールが形成されるといった問題があった。

【0007】このようなピンホールの形成は、配線の薄膜化および高密度化に対しては回路としての信頼性を損なうため、致命的な問題であった。しかも、メタライズ層の表面にさらにメッキ層を形成した場合、ピンホールの箇所ではメッキ層が形成されないという問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる現象について研究を進めた結果、ピンホールの形成箇所には、窒化アルミニウム質焼結体の表面に黒色状の析出物が存在すること、しかもその析出物がカルシウムとイオウとを主体とする化合物からなること、その析出物がメタライズとの濡れ性が極端に悪いためにピンホールが形成され、その結果、その箇所にメッキが形成されないことを突き止めた。

【0009】そこで、本発明者は、メタライズ層を形成する窒化アルミニウム質焼結体中において、イオウ(S)およびカルシウム(Ca)の量の含有量の少ない窒化アルミニウム原料粉末を用いて焼結し、最終焼結体中におけるイオウ量およびカルシウム量を特定範囲に低減した焼結体を用いた結果、黒点状の析出物がなくなり、メタライズ層およびメッキ層においてピンホールの形成を抑制できることを見だし、本発明に至ったのである。

【0010】即ち、本発明は、窒化アルミニウムを主体とする窒化アルミニウム質焼結体からなる基板の少なくとも表面にメタライズ層を具備してなる窒化アルミニウム質基板において、前記窒化アルミニウム質焼結体中におけるイオウおよびカルシウムの含有量が合量で250ppm以下であることを特徴とするものである。

【0011】

【作用】本発明によれば、メタライズ層を具備する窒化アルミニウム質基板において、絶縁基板を形成する窒化アルミニウム質焼結体中におけるイオウ量およびカルシウム量を合量で250ppm以下とすることにより、イオウおよびカルシウムの化合物の析出を抑制することができる。

【0012】イオウおよびカルシウムは、窒化アルミニウム質焼結体においては、不可避的な元素であり、これらの元素の存在を皆無にすることはできない。イオウとカルシウムとの化合物の析出は、カルシウムまたはイオウのいずれか一方を低減しても解消することができず、カルシウムとイオウの双方を低減することが重要である。特に、イオウ量とカルシウム量が250ppm以下で、特にイオウ量を60ppm以下、カルシウム量を180ppm以下に低減することが望ましい。

【0013】また、イオウおよびカルシウムは、そのほとんどが窒化アルミニウム原料粉末の不可避的な成分として混入するものであり、これらの量を低減するには、

窒化アルミニウム原料粉末として、イオウおよびカルシウム量が低減された高純度の窒化アルミニウム原料粉末を用いることにより、焼結体中のイオウ量およびカルシウム量を制御することができる。

【0014】これにより、メタライズ層およびメッキ層のピンホールの形成が抑制される結果、メタライズ層の厚みが薄い場合においても信頼性の高い配線層を形成することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の窒化アルミニウム質基板1は、図1に示すように、窒化アルミニウム質焼結体からなる絶縁基体2と、基板1の表面および内部に形成されたメタライズ層3を具備する。また、メタライズ層3の表面には、さらにメッキ層が形成される場合もある。

【0016】本発明において絶縁基体として用いられる窒化アルミニウム質焼結体は、窒化アルミニウム原料粉末に、焼結助剤として周知の材料、例えば、Y、Er、Yb、Ho、Lu、La、Dyなど周期律表第3a族元素の酸化物、フッ化物、炭化物、硼化物、窒化物や、アルカリ土類元素の酸化物、フッ化物、炭化物、硼化物、窒化物等を0.1~20重量%の割合で添加したものを所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押出し成形等により任意の形状に成形後、1600~2000℃の窒素含有雰囲気中で焼成することにより得られた相対密度98%以上の高密度焼結体である。なお、かかる焼結体には、焼結助剤以外の添加成分として、例えば、着色成分として、Ti、Nb、V、Ta、W、Mo、Co、Ni、Feなどの周期律表第4a、5a、6a、8族元素の酸化物炭化物、窒化物などを10重量%以下の割合で添加含有することもできる。

【0017】このような添加成分を添加する場合においても、これらの添加成分からのイオウおよびカルシウムの混入が焼結体全体として前述した範囲を満足するように制御する必要があることは当然である。

【0018】本発明によれば、この窒化アルミニウム質焼結体中におけるイオウおよびカルシウムの含有量が含量で250ppm以下、特に200ppm以下、さらには150ppm以下であることが重要である。これは、イオウおよびカルシウム量が含量で250ppmを越えると、焼結過程で、焼結体の表面にカルシウムとイオウを主体とする黒点状の化合物が析出しメタライズ層の形成時にピンホールが形成されてしまうという問題が生じる。

【0019】望ましくは、イオウは、60ppm以下、カルシウムは180ppm以下であるのがよい。

【0020】イオウは、主として窒化アルミニウム原料粉末から混入する。このイオウは、例えば、アルミナ還元窒化法によって窒化アルミニウム粉末を作製する際の還元剤として添加されたカーボン中のイオウ成分が原料粉末中に残存したものと考えられる。また、カルシウム

も不可避的不純物として混入する成分であり、窒化アルミニウム原料粉末の合成時にイオウ量の少ないカーボンを用いるか、あるいは原料粉末の精製処理により高純度化処理を行うことによりイオウおよびカルシウム量の低減を図ることができる。

【0021】また、窒化アルミニウム原料粉末に対して添加される上述した焼結助剤およびその他の添加成分においても焼結体全体のイオウおよびカルシウム量が上記の範囲を満足できるように高純度の粉末を用いることが必要である。

【0022】本発明において、メタライズ層を有する基板を作製するには、窒化アルミニウム原料粉末に、上述したような焼結助剤やその他の添加成分を配合した混合物を用いて、シート状成形体を作製する。シート状成形体は、上記混合物からなるスラリーを調製してドクターブレード法により作製するか、またはプレス成形、押し出し成形等によっても作製することができる。

【0023】次に、得られたシート状成形体（グリーンシート）に対して、メタライズペーストを塗布する。メタライズペーストは、W、MoおよびTaから選ばれる少なくとも1種の高融点金属を主とし、場合によっては、希土類元素、アクチノイド元素などの周期律表第3a族元素や、Ti、Zrなどの周期律表第4a族元素を含有するものであり、さらに、絶縁基体を形成する成分である窒化アルミニウムや、焼結助剤成分を添加含有させることもできる。

【0024】このメタライズペーストは、スクリーン印刷法等により、グリーンシートの表面に印刷され、あるいはグリーンシートに形成されたスルーホールに充填された後に、グリーンシートとともに同時焼成される。同時焼成は、1600~2000℃の窒素雰囲気中で、特に窒素酸素混合雰囲気中で焼成される。

【0025】本発明によれば、上記のようにして形成されるメタライズ層の厚みは一般には15~25μm程度であるが、本発明のようにピンホールの形成を抑制した効果によって、厚みが5~15μmの薄いメタライズ層であっても配線層として高信頼性のメタライズ層を形成することができる。

【0026】このようにして、得られた基板には、さらに、リードピン等の金具をロウ付けすることを目的として、電解メッキ、または無電解メッキ法によりNi、Auなどのメッキ層を3~8μmの厚みで被覆形成することができる。

【0027】以下、本発明を次の例で説明する。

【0028】

【実施例】窒化アルミニウム原料粉末として、アルミナ還元窒化法により得られた表1に示す5種類の原料を用意した。

【0029】

【表1】

|      | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 酸素量<br>(重量%) | S 量<br>(ppm) | Ca 量<br>(ppm) | 他の陽イオン<br>不純物 (ppm) |
|------|---------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------------|
| 原料 A | 1.30                      | 0.85         | 30           | 50            | 90                  |
| 原料 B | 1.46                      | 0.85         | 40           | 70            | 61                  |
| 原料 C | 1.50                      | 0.82         | 55           | 80            | 62                  |
| 原料 D | 1.49                      | 0.80         | 65           | 120           | 65                  |
| 原料 E | 1.43                      | 0.84         | 110          | 140           | 61                  |
| 原料 F | 1.57                      | 0.85         | 135          | 170           | 75                  |
| 原料 G | 1.55                      | 0.83         | 130          | 210           | 89                  |

【0030】上記表1の原料に対して、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、あるいは $\text{Y}_2\text{O}_3$ を表2に示す割合で添加混合したものに、さらにバインダーとしてアクリル系バインダーを添加して窒化ケイ素ボールを用いたボールミルで40時間混合してスラリーを調製した。このスラリーを用いてドクターブレード法により厚み0.5mmのグリーンシートを作製した。その後、このグリーンシートの表面に、固形成分として、W94.5重量%、AlN5重量%、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 0.5重量%含有し、これをジブチルフタレート

【0031】そして、これを1000℃で脱バインダー処理し、 $\text{N}_2/\text{H}_2 = 82:18$ の窒素水素混合雰囲気中で10時間同時焼成し、メタライズ層の厚みが10 $\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム質基板を作製した。

【0032】得られた基板の窒化アルミニウム質焼結体\*

\*に対して、ICP発光分光分析によって、焼結体中のイオウおよびカルシウム量を定量し表2に示した。また、窒化アルミニウム質焼結体のレーザーフラッシュ法により測定した熱伝導率も合わせて表2に示した。

【0033】また、得られた基板のメタライズ層に対して、双眼顕微鏡によって、10mm角のメタライズ層中のピンホール数をカウントしてその数を表2に示した。

【0034】さらに、メタライズ層の基板への密着性を調査するために、メタライズ層に対して、無電解メッキ法によってNiメッキを4 $\mu\text{m}$ 形成した後、Fe-Ni-Co合金からなるピンをBAg-8によってろう付けした後、リードピンを垂直に引っ張ることによりメタライズ層の接合強度を測定した。その結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

| 試料<br>No. | AlN<br>原料の<br>種類 | 助剤量                       | S 量<br>(ppm) | Ca 量<br>(ppm) | S + Ca<br>合計量<br>(ppm) | ピンホ<br>ルの数<br>(個) | 接合強度<br>(kgf) | 熱伝導<br>率<br>(W/mk) |
|-----------|------------------|---------------------------|--------------|---------------|------------------------|-------------------|---------------|--------------------|
| 1         | 原料 A             | $\text{Er}_2\text{O}_3$ 6 | 18           | 48            | 66                     | 0                 | 4.5           | 152                |
| 2         | 原料 B             | $\text{Er}_2\text{O}_3$ 8 | 25           | 72            | 97                     | 0                 | 4.7           | 158                |
| 3         | 原料 C             | $\text{Er}_2\text{O}_3$ 6 | 34           | 78            | 110                    | 0                 | 4.0           | 155                |
| 4         | 原料 D             | $\text{Er}_2\text{O}_3$ 8 | 42           | 115           | 157                    | 15                | 3.5           | 157                |
| 5         | 原料 E             | $\text{Er}_2\text{O}_3$ 8 | 73           | 135           | 208                    | 25                | 3.3           | 155                |
| * 6       | 原料 F             | $\text{Er}_2\text{O}_3$ 8 | 80           | 170           | <u>280</u>             | 110               | 0.2           | 150                |
| * 7       | 原料 G             | $\text{Er}_2\text{O}_3$ 8 | 82           | 200           | <u>282</u>             | 135               | 0.1           | 151                |
| 8         | 原料 B             | $\text{Y}_2\text{O}_3$ 6  | 26           | 60            | 86                     | 0                 | 4.5           | 160                |
| * 9       | 原料 F             | $\text{Y}_2\text{O}_3$ 8  | 85           | 170           | <u>255</u>             | 120               | 0.2           | 165                |
| 10        | 原料 A             | $\text{Er}_2\text{O}_3$ 8 | 20           | 44            | 64                     | 0                 | 4.4           | 155                |
| 11        | 原料 D             | $\text{Y}_2\text{O}_3$ 8  | 45           | 110           | 155                    | 10                | 3.4           | 155                |

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0036】表2の結果から明らかなように、焼結体中のイオウおよびカルシウムの含有量が合計で250ppmを越える試料No.6, 7, 9はいずれも、焼結体の表面に黒点状の析出物が認められ、メタライズ層にピンホールが数多く認められた。この析出物をEPMA (マイ

クロアナライザー)で分析した結果、イオウとカルシウムが検出された。

【0037】これに対して、イオウとカルシウムの合計量が250ppm以下の本発明品はいずれもピンホールの数が格段に減少し、特にSとCaの合計が200pp

m以下で20個以下、150ppm以下ではほとんど皆無となった。また、メタライズ層の接合強度も高く、熱伝導度も高いものであった。

【0038】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の窒化アルミニウム質基板によれば、黒点状の析出物によるメタライズ層およびメッキ層へのピンホール形成を抑制することができるためにメタライズ層からなる配線層の信頼性を高めるとともに、メタライズ層の薄層化および高密度\*

\*化を可能とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の窒化アルミニウム質基板の構造を示す図である。

【符号の説明】

- 1 窒化アルミニウム質基板
- 2 窒化アルミニウム質焼結体
- 3 メタライズ層

【図1】

